Ueber

Phenyl-Itaconsäure, -Citraconsäure, -Mesaconsäure und -Aticonsäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

Mathematischen und Naturwissenschaftlichen Facultät

der

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

ARTHUR BROOKE

aus England.

STRASSBURG

Elsässische Druckerei und Verlags-Anstalt

vorm. G. Fischbach.

1894.

Diese Arbeit wurde im chemischen Institute der Kaiser-Wilhems-Universität zu Strassburg auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Fittig ausgeführt.

Meinem hochgeehrten Lehrer spreche ich für das mir während meiner Studienzeit stets entgegengebrachte Wohlwollen meinen bleibenden Dank aus.

TO MY FATHER.

Einleitung.

Die durch die Destillation der Citronensäure gewonnene Itaconsäure und Citraconsäure sowohl, wie die aus der letzteren durch Umlagerung entstehende Mesaconsäure, sind bis in die letzte Zeit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, besonders deshalb, weil man über die Beziehungen zwischen den drei isomeren Säuren nicht ins Klare gekommen, oder verschiedener Meinung über ihre Constitution war. Vor etwa siebzehn Jahren stellte Prof. Fittig (Ann. 188.95) auf Grund der unter seiner Leitung ausgeführten Versuche folgende Formeln auf:

I. $=CH-\ CH-\ COOH$ oder II. $CH_2=C-COOH$
$\qquad\qquad\quad |\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$
$\qquad\qquad CH_2-\ COOH\qquad\qquad\quad CH_2-COOH$

Itaconsäure.

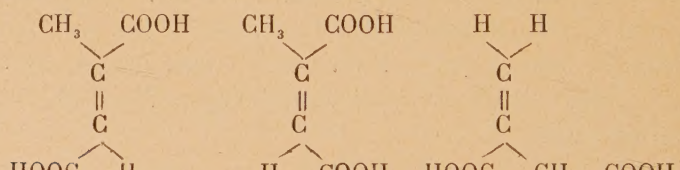
III. $CH_3-CH-COOH$ IV. $CH_3-C-COOH$
$\qquad\quad |\qquad\qquad\quad ||$
$\qquad =C-COOH\qquad\quad CH-COOH$

Citraconsäure. Mesaconsäure.

welche dem Verhalten und den beobachteten Thatsachen am besten entsprechen sollten. Die Structurformel für Itaconsäure (II) und für Mesaconsäure (IV) hat man bis heute, als bildlich den Zusammenhang der Kohlenstoffatome im Molekül andeutend, gelten lassen. Es ist aber später von anderer Seite vorgezogen worden, die Annahme von freien Valenzen oder zweiwertigen Kohlenstoffatomen (wie in den Formeln I und

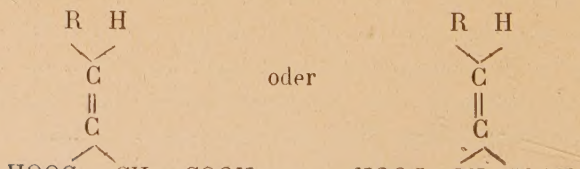
III), welche nicht bestimmt nachgewiesen werden können, zu umgehen, und die Verschiedenheit zwischen der Citraconsäure und Mesaconsäure auf andere Art zu erklären.

Sehr anregend auf das weitere Studium über Körper, welche optische Activität zeigen, und über solche isomere Verbindungen, welche wie die Citraconsäure und Mesaconsäure in näherer Beziehung zu einander stehen, hat die Entwicklung des Gedankens Van't Hoffs über die räumliche Anordnung der Atome oder Atomcomplexe in den Molekülen organischer Verbindungen gewirkt. Infolge dessen ist eine grosse Anzahl isomerer Substanzen dargestellt und untersucht worden, welche für stereoisomere Körper gehalten werden. Von dem stereochemischen Gesichtspunkt betrachtet, werden die räumlichen Configurationen der drei Säuren folgendermassen angedeutet:



Mesaconsäure. Citraconsäure. Itaconsäure.

Viele beobachtete Thatsachen finden auf Grund dieser Hypothese ihre einfache Erklärung, so unter Anderen die Leichtigkeit, mit welcher die Citraconsäure Wasser abspaltet unter Bildung eines Anhydrides, während die Mesaconsäure kein Anhydrid zu bilden vermag. Bei einer monosubstituirten Itaconsäure, wo der Rest in die Methylengruppe eintritt, wären auch zwei Formeln möglich:



R - itaconsäure.

und nach Analogie mit der Citraconsäure und Mesaconsäure käme jede von diesen Formeln je einer Säure zu, so dass, wie es schon in den anfangs erwähnten Structurformeln vorausgesetzt ist, ein viertes Isomeres theoretisch zu erwarten wäre. Eine solche Säure, welche zu der Itaconsäure in ähnlicher Beziehung wie die Citraconsäure zu der Mesaconsäure steht, ist von mir in der That bei der Untersuchung der Phenylitaconsäure aufgefunden worden. Ich bezeichne diese neuen Isomeren als Aticonsäuren.

Bei der Darstellung von Phenylisocrotonsäure durch Erhitzen von Benzaldehyd mit bernsteinsaurem Natron und Essigsäureanhydrid erhielt Jayne (Ann. 216.17) eine zweite Säure, die Phenylparaconsäure, deren Entstehung durch folgende Gleichungen erklärt wurde.

$$C_6H_5-CHO + \begin{array}{l} CH_2-COONa \\ | \\ CH_2-COONa \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5-CH(OH)-CH-COONa \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad CH_2-COONa. \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad COONa \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5-CH(OH)-CH-CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\ | \\ \qquad\qquad\qquad\quad COONa \end{array} + 2HCl = \begin{array}{l} \qquad\qquad\quad COOH \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5-CH-CH-CH_2 \\ \qquad\quad | \qquad\qquad | \\ \qquad\quad O \text{———} CO \end{array} + H_2O + 2NaCl$$

Phenylitamalsaures Natron gibt Phenylparaconsäure auf Zusatz von Salzsäure.

Da Roser (Ann. 220.254) durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Terebinsäureester die Teraconsäure erhalten hatte, wurde der Phenylparaconsäureäthylester von Leoni (Ann. 256.63) in ähnlicher Weise behandelt, um zu sehen, ob man auch hier zu einer zweibasischen Säure gelangen könnte. Es wurde so die Phenylitaconsäure gewonnen.

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad | \\ C_6H_5-CH-CH-CH_2 \\ \qquad\quad | \qquad\qquad | \\ \qquad\quad O \text{———} CO \end{array} + C_2H_5ONa = \begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\qquad | \\ C_6H_5-CH=C-CH_2-COONa \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad + C_2H_5OH \end{array}$$

Phenylparaconsäureester. Estersalz der Phenylitaconsäure.

Auf ganz ähnliche Weise sind durch Anwendung von Fettaldehyden statt Benzaldehyd andere substituirte Paraconsäuren, und aus diesen vermittelst der Natriumäthylatreaction Homologe der Itaconsäure dargestellt worden.

Es war von Interesse zu erfahren, ob das eigenthümliche Isomerieverhältniss wie bei der Citra- und Mesaconsäure auch bei ihren Homologen zum Vorschein kommt, und da jedenfalls vom theoretischen Standpunkt aus die Untersuchung der einzelnen Isomeren der verschiedenen Itaconsäuren lohnend erschien, so wurden zu diesem Zwecke von Schülern Prof. Fittigs mehrere Arbeiten ausgeführt, welche als Resultat eine genauere Kenntniss der Aethyl-, Dimethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Hexyl-, und Phenyl- substituirten Citraconsäure und Mesaconsäure aufzuweisen haben. In dem experimentellen Theil dieser Arbeit wird die Bereitung und Untersuchung der Isomeren der Phenylitaconsäure beschrieben, es dürften aber an dieser Stelle des Vergleichs wegen die allgemeineren Eigenschaften der bis jetzt bekannten Ita-, Citra-, und Mesaconsäuren kurz angedeutet werden.

Alle untersuchten Itaconsäuren sind krystallinische Körper, welche in kaltem Wasser schwer, in kaltem Chloroform wenig löslich sind und mit Ausnahme der Hexylverbindung (Smp 129-130° C) zwischen 160° und 190° C schmelzen. Ihre Baryum- und Calciumsalze sind in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem Wasser sehr schwer löslich. Die Säuren spalten beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt Wasser ab, und die Anhydride, wovon die Dimethyl- und Phenyl-Itaconsäureanhydride krystallinisch und rein darstellbar sind, gehen bei der trockenen Destillation mit sehr verschiedener Ausbeute in Citraconsäureanhydride über. Bei allen substituirten Itaconsäuren findet gleichzeitig eine Zersetzung statt, indem ölige neutrale Körper gebildet werden.

Die Citraconsäuren sind in Wasser sehr leicht, in Chloroform meistens ziemlich leicht lösliche Säuren, und schmelzen zwischen 75° und 105° C, also beträchtlich niedriger als die Itaconsäuren. Die Calcium- und Baryumsalze sind schwer

löslich und zwar im heissen Wasser schwerer löslich als im kalten. Die Säuren geben unter Bildung von Anhydriden leicht Wasser ab; dieser Zerfall findet schon beim Kochen der wässerigen Lösung jeder einzelnen Citraconsäure statt; das Anhydrid destillirt mit den Wasserdämpfen über. Durch Erhitzen mit Wasser auf 150°—160° C werden die Citraconsäuren in Itaconsäuren umgewandelt; diese Umwandlung geht bei der Phenylcitraconsäure schon bei 100° C vor sich.

Mehrere Homologe der Mesaconsäure sind von Demarçay (Ann. chim. phys. [5] 20, 433.) durch Behandlung gebromter, einfach substituirter Acetessigester mit alkoholischem Kali erhalten, und unter anderen Namen und mit unrichtigen Formeln beschrieben worden. Die einfache sowohl wie die Methyl- und Aethylmesaconsäure sind durch Erhitzen der Citraconsäuren mit Salpetersäure gewonnen; eine viel ergiebigere Ausbeute an Aethylmesaconsäure wurde von Glaser erhalten, als er die isomere Citraconsäure in Schwefelkohlenstofflösung durch Zusatz der berechneten Menge Brom bromiren wollte; es schieden sich am Licht 50 % der Säure als Aethylmesaconsäure aus. Langworthy fand, dass die analoge Umwandlung von Citraconsäure in Mesaconsäure bei Gegenwart einer sehr geringen Menge von Brom in einer dem Sonnenlicht ausgesetzten Lösung vor sich ging, und alle Versuche mit ihren Homologen haben das gleiche Resultat ergeben. Die Ausbeute ist bei den verschiedenen Mesaconsäuren meistens sehr gut; durch directe Verbindung von Brom mit den Citrasäuren werden gleichzeitig Bromadditionsproducte gebildet.

Mit Ausnahme der Isopropylmesaconsäure besitzen die Mesaconsäuren einen höheren Schmelzpunkt als die Itaconsäuren: die Hexylmesaconsäure schmilzt bei 153—4° C und die anderen zwischen 170° und 212° C. Sie sind in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel den Itaconsäuren sehr ähnlich; ihre Erdalkalisalze sind aber in Wasser leicht löslich.

Gleich wie die Ita-, Citra- und Mesaconsäure bei der Reduction mit Natriumamalgam Methylbernsteinsäure geben,

so werden auch die homologen Säuren durch Anlagerung von Wasserstoff in entsprechend substituirte Bernsteinsäuren übergeführt, welche mit den auf synthetischem Weg dargestellten identisch sind.

Seitdem im hiesigen chemischen Institut die theilweise Ueberführung von verschiedenen einbasischen $\beta\gamma$- ungesättigten Säuren in β-Oxy- und $\alpha\beta$- ungesättigte Säuren unter dem Einfluss kochender Natronlauge constatirt war (vgl. Fittig. Berichte XXIV.82 und XXVI.40), ist das Verhalten der Ita-, Citra-, Mesaconsäure und ihrer Homologen (Dimethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Hexyl- und Phenyl-,) beim Kochen mit Natronlauge untersucht worden. Es hat sich ergeben, dass beim Kochen der Dimethyl-, Propyl- und Hexylitaconsäure mit 10 % Natronlauge je eine neue in Wasser leichter lösliche niedriger schmelzende isomere Säure entsteht. Ebenso verhält sich die von mir untersuchte Phenylitaconsäure.

Die neue, als Phenylaticonsäure bezeichnete Säure löst sich im Wasser viel leichter als die isomere Ita- und Mesaconsäure, ihr Baryum- und Calciumsalz ist sehr schwer löslich. Der Schmelzpunkt der Säure liegt fast in der Mitte zwischen den Schmelzpunkten der Phenylcitra- und Phenylitaconsäure. Sie gibt beim Erhitzen auf 180° C leicht Wasser ab und geht in ihr Anhydrid über. Bei Gegenwart einer Spur Brom in ihrer Lösung wird sie im Sonnenlicht eben so glatt in Phenylitaconsäure umgewandelt, wie die Phenylcitraconsäure in Phenylmesaconsäure.

Verzeichniss der unter Leitung Prof. Fittigs in Strassburg ausgeführten Arbeiten über die isomeren Säuren.

	para	ita	citra	mesa	ati
Die einfache Säure.	Smp. 57°C **Beer** 1883 Ann. 216. 77.	161° Additionsprodukte. **Fittig u. Landolt.** 1877. Ann. 188.71. Zur Kenntniss der Citraconsäure und Mesaconsäure. **Krusemark.** 1881. Ann. 206.1. **Langworthy.** Dissertation 1893.	91°	202°	
Methyl-	Smp. 83-4°C **Fränkel.** 1889. Annalen der Chemie 255.18.	166-7°	100-1°	194-6°	
Aethyl-	Smp. 85° C **Delisle** 1889. Ann. 255.56.	162-7° **Glaser.** Dissertation 1891.	93-5°	174-5°	
Dimethyl-	Smp. 174° C **Mielck** 1876 Ann. 180. 45.	162-5° **Geisler** Ann. 208.37 **Roser** Ann. 220.254.	91-3° **Krafft** Dissertation. 1893.	185°	146° **Fittig** Privatmittheilung).
Propyl-	Smp. 73,5° C **Schmidt** 1889. und Ann. 256.105.	159-160,5° Ann. 255 68.	80° **Fichter.** Dissertation 1894.	170°	? ca 105° nicht ganz rein.
Isopropyl-	Smp. 68°-9°C **Zanner** 1889 Ann. 255.86.	189°-192 **Burwell.** Dissertation 1892.	78-81°	183°	
Isobutyl-	Smp. 124-5°C **Schneegans** 1889. Ann. 255.97.	162° **Kräncker** Ann. 256.97.	75-80° **Schirmacher.** Dissertation 1892.	205-6°	
Hexyl-	Smp. 89° C **Schneegans** Ann. 227.85.	129-130° **Hoeffken.** Dissertation 1893.	86°	153-4°	? 70-74° unrein.
Phenyl-	mit $^1/_4$ H_2O 99° C **Jayne** 1883. Ann. 216.97.	180-192° **Leoni** 1890. Ann. 256.63.	165-8° von dem Verfasser.	212°	149-151
	Wasserfrei 121°C **Röders** 1889. Ann. 255.142.	**Röders.** Reduction der Säure. Ann. 256.87.			

Experimenteller Theil.

Darstellung des Ausgangsmaterials.

Bei der Darstellung der nöthigen Phenylparaconsäure und Phenylitaconsäure wurde im Wesentlichen nach den Angaben von Leoni (Diss. Strassburg 1888) gearbeitet.

Phenylparaconsäure. — Je 100 gr. feinpulverisirten und bei 140° C getrockneten bernsteinsauren Natrons wurden in einem $^1/_2$ Liter-Rundkolben mit 59 gr. Benzaldehyd gemischt und 64 gr. Essigsäureanhydrid zugegeben; dann wurde der ganze Inhalt durch kräftiges Umschwenken des Kolbens in einen gleichmässigen Brei verwandelt. Mehrere auf gleiche Weise zur Hälfte gefüllte Kolben wurden mit Kühlröhren, welche oben zur Abhaltung von Feuchtigkeit je ein Chlorcalciumrohr trugen, versehen, und bei einer Temperatur von 108—110° C im Paraffinbad sechs Stunden lang erhitzt. Das erhaltene braune Reactionsproduct wurde mit heissem Wasser in eine grosse Kochflasche gespült, das unverbrauchte Benzaldehyd mit Wasserdämpfen abdestillirt, die Salzlösung auf ein kleines Volumen eingeengt, und nach erfolgtem Erkalten von den ausgeschiedenen Harzmassen in eine flache Schale abgegossen. Die stark gefärbte, nach Essigsäure riechende Lösung wurde mit einer zum Ueberführen der Hälfte des Natrons in Kochsalz noch nicht ganz hinreichenden Menge verdünnter Salzsäure versetzt und dann auf dem Wasserbad so lang unter stetigem Umrühren eingedampft bis alle Essigsäure sich verflüchtigt hat. War die Essigsäure beseitigt, so konnte durch Verdünnen mit Wasser fast die ganze Menge des vorhandenen Harzes abgeschieden werden. Die Phenylparaconsäure wurde aus der nur schwach gefärbten Natronsalzlösung mit Salzsäure fractionirt ausgefällt; den ersten Portionen war ein wenig Harz beigemischt, drei Viertel der Säure waren aber durch Krystallisation aus Wasser sofort in schönen, rein weissen, seidenartigen

Nadeln zu erhalten. Die mit Harz verunreinigte Säure wurde in einer eben genügenden Menge siedend heissen Wassers gelöst; beim Abkühlen trübte sich die Lösung und es sammelte sich unreine Säure als gelbes Oel am Boden des Gefässes an. Sobald die noch gelöste Säure auszukrystallisiren anfing, wurde die geklärte Lösung in ein zweites Gefäss gebracht, nochmals aufgewärmt und dann zum ruhigen Krystallisiren hingestellt. Die lufttrockene Phenylparaconsäure wurde durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff in der Wärme von der kleinen Menge beigemengter Phenylisocrotonsäure befreit, und die reine Säure zuletzt im Trockenkasten bei 80—90° C in die wasserfreie, bei 121°C schmelzende Säure übergeführt.

Phenylparaconsäureæthylester. — Bei der Veresterung der Phenylparaconsäure durch Sättigung der alkoholischen Auflösung mit Salzsäuregas wurde als Nebenprodukt ein nicht näher untersuchter chlorhaltiger Ester erhalten, welcher scheinbar durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an Phenylparaconsäureester unter Auflösung des Lactonringes gebildet wird und bei der Destillation wieder in die beiden Componenten zerfällt. Das Fractioniren des Esters geschah bei vermindertem Druck; um die Chlorverbindung in den niedrig siedenden Portionen zu zersetzen, mussten diese wiederholt fractionirt werden, wobei wegen der hohen Temperatur eine sehr allmählig fortschreitende Zersetzung des zu gewinnenden Esters selbst stattfand. Die Unannehmlichkeiten dieser Darstellungsweise liessen sich vermeiden, indem die Säure mit Hülfe von Borsäureanhydrid esterificirt wurde. Da der gleichzeitig gebildete Borsäureester beim Zusammenbringen mit Wasser sofort wieder in die Säure und Alkohol zerfällt, ist die Bereitung des reinen Paraconsäureesters sehr einfach und eine Destillation desselben unnöthig.

Der Ester wurde bei den späteren Darstellungen folgendermassen bereitet: In einem mit Rückflusskühler versehenen Rundkolben wurde eine Lösung von 75 gr. wasserfreier Phenylparaconsäure in 66 gr. absoluten Alkohols auf dem Wasserbad zwei Stunden gekocht. Es wurden dann 30 gr.

feinpulverisirten Borsäureanhydrids, und nach weiterem vierstündigen Erhitzen 15 gr. eingetragen. Zum Schluss wurde das Gemisch noch vier Stunden lang erhitzt. Das Anhydrid löst sich in der alkoholischen Lösung auf, und Borsäure scheidet sich als Pulver allmählig aus; um ein festes Ansetzen des Anhydrids am Boden des Gefässes zu verhindern, ist es nöthig, den Inhalt zeitweise umzuschwenken. Am nächsten Tage wurde mit Aether verdünnt, die ausgeschiedene Borsäure abfiltrirt und mit Aether gewaschen, von dem Filtrat Aether und dann unter vermindertem Druck auch auf dem Wasserbad möglichst viel Borsäureester abdestillirt. Die Lösung des Rückstandes in Aether wurde in eine Schüttelflasche gebracht und unter reichlichem Zugeben zerstossenen Eises mit Sodalösung geschüttelt bis die aetherische Lösung sich als Bor- und Säurefrei erwies. Die aetherische Lösung des Esters wurde dann mit Chlorcalcium entwässert und nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels 52 gr. Phenylparaconsäureester in reinem Zustand erhalten. Der Ester stellte ein glycerindickes Oel dar, siedete unter 25 mm Druck bei 224°C (uncorrig.), wurde in einer Mischung von Schnee und Kochsalz zäh wie Kanadabalsam und liess sich in lange Fäden ziehen. Die durch Ansäuern aus der alkalischen Waschflüssigkeit gefällte Paraconsäure konnte leicht durch Umkrystallisation aus Wasser von Borsäure gereinigt werden.

Phenylitaconsäure. — Zu der in einem 100 cc. fassenden Kolben enhaltenen Auflösung von 2 gr. metallischem Natrium in 25 gr. absolutem Alkohol wurden 20 gr. Phenylparaconsäureester zugefügt, und das Gemisch, auf's sorgfältigste vor Feuchtigkeit geschützt, drei Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Zur Verseifung des gebildeten Estersalzes der Phenylitaconsäure wurde die erhaltene alkoholische Lösung in einer Kochflasche mit der sechs- bis acht-fachen Menge Wasser verdünnt und nach Zusatz von 4 gr. Aetznatron etwa eine halbe Stunde lang gekocht, wobei der Alkohol überdestillirte. Die Verseifung ist beendet, wenn eine abgekühlte Probe der Lösung, mit überschüssiger Salzsäure versetzt und tüchtig ge-

schüttelt, nur Festes abscheidet. Die alkalische Salzlösung wurde abgekühlt, in einen Schüttelcylinder gebracht und mit Salzsäure vorsichtig angesäuert. Es fiel zuerst eine geringe Menge Harz aus, welches beim Schütteln sich zusammenballte und mit dem Glasstab abgehoben wurde; nachher schied sich aus der nur schwach gefärbten Lösung die rohe Phenylitaconsäure als Oel aus, welches beim Durchschütteln des Flascheninhalts in ein lockeres Pulver überging.

Die rohe, wenig gefärbte Säure wurde nach dem Trocknen fein zerrieben und zur theilweisen Reinigung mit Chloroform ausgekocht; der Rückstand wurde zum Umkrystallisiren in heissem Wasser gelöst; die Säure schied sich beim Abkühlen in Form lockerer Krusten und eines undeutlich krystallinischen Pulvers aus, und schmolz im Capillarrohr bei langsamem Erhitzen zwischen 176° und 180° C. Da eine weitere Reinigung der so dargestellten Phenylitaconsäure anfänglich nicht erzielt werden konnte, wurde sie zuerst ohne weiteres zu den nächst folgenden Versuchen gebraucht.

Die schön krystallisirte Säure aus dem später erhaltenen Anhydrid schmolz etwas höher als jene; es wurde deshalb eine grössere Menge roher Säure wiederholt mit absolutem Aether ausgekocht, der Rückstand in möglichst wenig siedendem Wasser gelöst und die aus der noch warmen Lösung sich zuerst ausscheidenden Partien abfiltrirt und von neuem in derselben Weise umkrystallisirt, bis die Säure sich in dünnen langen Nadeln ausschied. Die so gereinigte Säure war mit der aus dem Anhydrid identisch. [Leoni giebt den Schmelzpunkt der Phenylitaconsäure zu 172° C an, seine Säure war offenbar nicht ganz rein und enthielt aller Wahrscheinlichkeit nach Spuren von Phenylmesaconsäure].

Nebenproducte bei der Phenylitaconsäuredarstellung. — Die Chloroformauszüge der rohen Säure wurden concentrirt, und zum Auskrystallisiren des Gelösten hingestellt. Die Ausscheidungen wurden in längeren Zeiträumen abfiltrirt; sie zeigten eine sehr wechselnde Beschaffenheit, und bestanden augenscheinlich aus Phenylitaconsäure

und noch zwei anderen Säuren. Sie wurden deshalb einstweilen aufbewahrt, und eine vollkommenere Trennung erst dann ausgeführt, als die Eigenschaften der Phenylmesaconsäure mir bekannt waren.

Säure I. — Es fanden sich in dem Säurengemisch weisse, stark glänzende, ringsum ausgebildete Krystalle von tafelförmiger Gestalt und porzellanartigem Aussehen, und einmal in grösserer Menge kleine durchsichtige Krystalle von anscheinend derselben Substanz. Sie waren im kochenden Wasser unlöslich, lösten sich aber in kochender Essigsäure, und beim Abkühlen der Lösung fiel ein Pulver aus, welches im Capillarrohr gegen 212°C unter Zersetzung schmolz. Wegen der geringen Menge wurde die Säure nicht weiter untersucht.

Säure II. — Nach dem Auslesen der Säure I wurde der aus undeutlich krystallinischen Krusten und Pulver bestehende Rest in siedendes Wasser eingetragen und mit Kalkspathpulver bis zur Neutralität gekocht, das ausfallende schwerlösliche Salz der Phenylitaconsäure wurde abfiltrirt, und das Filtrat auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Das rückständige Salz wurde mit kaltem Wasser digerirt, das ungelöst bleibende Salz der anderen Portion zugegeben, und die Lösung des leicht löslichen Calciumsalzes mit Salzsäure gefällt. Die Säure wurde durch Kochen der wässerigen Lösung mit Thierkohle entfärbt; sie war mit der nachher zu beschreibenden Phenylmesaconsäure aus Phenylcitraconsäure identisch und schmolz bei 212°C.

0,1950 gr. Säure gaben 0,4580 gr. CO_2 und 0,0904 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_4$	Gefunden.
% C = 64,08	64,05
% H = 4,85	5,15.

Das anfangs zum Ausziehen gebrauchte Chloroform war zufälligerweise alkoholhaltig und daraus erklärt sich vielleicht das Vorhandensein von der in reinem Chloroform unlöslichen Phenylmesaconsäure in den Auszügen. Bei späteren Darstellungen wurde diese Säure direct mittelst des leicht löslichen Calciumsalzes von der Phenylitaconsäure getrennt.

Destillation der Phenylitaconsäure.

Die Säure ist schon von Leoni unter gewöhnlichem Druck trocken destillirt worden. Es fanden sich im Destillat etwas Phenylitaconsäure, resp. ihr Anhydrid, und in kleinen Mengen, eine in Wasser unlösliche Säure, ein phenolartiger Körper und ein Kohlenwasserstoff. Eine der Phenylcitraconsäure entsprechende Säure hat Leoni nicht gefunden. Durch Wiederholung desselben Versuches unter vermindertem Druck schien ein anderes Resultat möglich.

10 gr. weisse Phenylitaconsäure von Smp. 176-180°C wurden in einem mit einer Filtrirflasche luftdicht verbundenen Destillirkolben im Paraffinbade erhitzt. Beim Schmelzen der Säure in dem evacuirten Apparat fand eine so starke Entwicklung von Wasserdämpfen statt, dass mit dem Erhitzen auf kurze Zeit nachgelassen werden musste. Da nach Leoni die Phenylitaconsäure ein öliges Anhydrid bildet, fiel es auf, dass selbst nachdem alles Wasser abgespalten war, die Schmelze sofort beim Herausnehmen aus dem Bade erstarrte. Die Destillation ging bis auf 300°C sehr langsam vor sich, und wurde dann über freier Flamme zu Ende geführt. Es blieb viel Kohle im Kolben zurück.

Das Destillat wurde mit Sodalösung digerirt, und das Ungelöste mittelst Aether ausgezogen. Der Aetherextract wurde mit verdünnter Natronlauge übergossen; die neutralen Körper mit Aether aufgenommen und mit Wasserdampf destillirt. Es gingen Spuren eines weissen, weichen, aromatisch riechenden Körpers über, der grösste Theil des ursprünglichen Destillats aber blieb als braune pechartige Masse zurück. Aus der Natronlaugelösung wurde nach Sättigung mit Kohlensäure eine kleine Menge Harz erhalten, welches möglicherweise einen phenolartigen Körper enthielt.

Die Lösung des sauren Antheils des Destillats in Sodalösung wurde mit Salzsäure übersäuert, mit Aether ausgeschüttelt, und der Aetherrückstand mit Wasserdampf destillirt.

Das wässerige Destillat reagirte aber nicht auf Lackmuspapier. Die stark verunreinigte Säure wurde durch Kochen der wässerigen Lösung mit Tierkohle möglichst vom Harz befreit. Beim Abkühlen der Lösung krystallisirten 0,18 gr. Säure in fast weissen, dünnen, langrechteckigen Blättchen aus. Die Säure schmolz bei 220°C. und war in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Die einzelnen Blättchen im Polarisationsinstrument betrachtet, löschten im parallelen Licht parallel den zwei längeren Kanten aus, und zeigten im convergenten Licht einen schwarzen Balken parallel zu denselben Kanten, welcher sich beim Drehen des Krystalls in zwei Hyperbeläste verwandelte. Die Krystalle der betreffenden Säure sind also des optischen Verhaltens wegen wahrscheinlich rhombisch. Eine zweite Säure wurde nicht gefunden.

Phenylitaconsäureanhydrid.

Es ergab sich beim zweiten Versuche, dass die aus der Phenylitaconsäure durch Abspaltung von Wasser entstehende feste Substanz das zu erwartende Anhydrid war. Ein in kleinen Mengen gleichzeitig gebildeter, durch Schwefelkohlenstoff ausziehbarer Körper wurde im Laufe der Untersuchung als das Anhydrid der isomeren Phenylcitraconsäure erkannt.

Bei der Darstellung des Phenylitaconsäureanhydrids wurden 10-30 gr. Säure in einem Apparat wie beim ersten Versuch, und zur schnelleren Wegschaffung des Wassers ebenfalls unter vermindertem Druck erhitzt. Die Säure fing erst an zu schmelzen, als das in das Paraffinbad tauchende Thermometer eine Temperatur von über 200°C. zeigte. Es ist vortheilhaft, die Abspaltung des Wassers in kurzer Zeit und bei nicht zu hoher Temperatur zu bewirken, da das Anhydrid über seinem Schmelzpunkt allmählig in Harz verwandelt wird; deswegen wurde auch nach erfolgtem Schmelzen der Säure, die Temperatur des Bades bei 180-185°C. gehalten, und sobald das durch Entwicklung von Wasserdampf veranlasste Kochen aufhörte,

das Bad entfernt. Die Schmelze erstarrte zu einer gelben krystallinischen Masse, welche zerrieben und, um gebildetes Phenylcitraconsäureanhydrid zu gewinnen, mit Schwefelkohlenstoff ausgekocht wurde. Das zurückbleibende Phenylitaconsäureanhydrid wurde durch Umkrystallisiren aus Chloroform gereinigt. Bei der Auflösung in dem kochenden Lösungsmittel wurde auf einen schwer löslichen Rest von Säure gefahndet und dieser nöthigenfalls abfiltrirt.

Das Anhydrid ist in siedendem Chloroform ziemlich löslich; beim Abkühlen der Lösung scheidet sich ein weisses, fein krystallinisches Pulver aus. Es ist in Ligroïn (Sdp 50-70° C.) nicht, in heissem Schwefelkohlenstoff sehr wenig, in etwa 9 Gewichtstheilen siedenden Benzols, und in 200 Th. kochenden Aethers löslich. Die Löslichkeit in Benzol und in Aether ist bei gewöhnlicher Temperatur gering. Es hat keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern wird bei mässig steigender Temperatur zwischen 164° und 166°C. unter Bildung von wenig Phenylcitraconsäureanhydrid und einer Spur Harz flüssig. Die anfangs gelbe Farbe der Schmelze geht in Grün und durch längeres Erhitzen, wegen Bildung von harzigen Zersetzungsproducten, in Braun über.

0,1825 gr. Anhydrid gaben bei der Verbrennung 0,4700 gr. Kohlensäure und 0,0720 gr. Wasser.

Berechnet für $C_{11}H_8O_3$	Gefunden.
C = 70,21 %	70,23 %
H = 4,25 %	4,38 %.

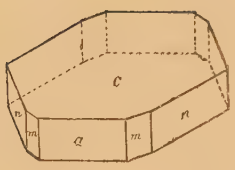
Um messbare Krystalle zu bekommen, wurde eine gewisse Menge Säure nur zum grössten Theil in Anhydrid übergeführt, und das schwach gelbliche Product zuerst mit Ligroïn, dann zur Entfernung der Säure mit viel Aether ausgekocht. Der Rückstand wurde in heissem Chloroform aufgelöst. Aus der stark verdünnten Lösung schieden sich durchsichtige Krystallblättchen von etwa 1 mm Breite und sechsseitigem Umriss aus, welche schwach gelblich gefärbt waren.

Krystallsystem : Monosymmetrisch.

a : b : c : = 1,013 : 1 : —.

β = 70°2′

Beobachtete Formen :



c = o P {001}, a = ∞ $\breve{P}$ ∞ {100}, n = ∞ $\breve{P}$ 2 {120}, und m = ∞ P {110}. Die Krystalle sind nach c {001} tafelförmig entwickelt. Die Fläche a{100} ist sehr uneben und gibt keinen Reflex; m{110} ist selten und sehr klein.

	Gemessen.	Berechnet.
n : n = (120) : (120) =	*55°24′	—
n : c = (120) : (001) =	*80°52′	—
n : m = (120) : (110) =	18°16′	18°42′

Optische Axenebene ist die Symmetriebene.

Auf c (001) tritt eine Axe nach a (100) geneigt aus.

Die obige sowohl als die im Folgenden angeführten krystallographischen Untersuchungen wurden im hiesigen mineralogischen Institute ausgeführt. Ich ergreife diese Gelegenheit meinem Lehrer, Professor Dr. Bücking, dem Director desselben, für die mir ertheilten Rathschläge und seine auf mannigfaltige Weise erwiesene Freundlichkeit meinen besten Dank auszusprechen.

Phenylitaconsäure.

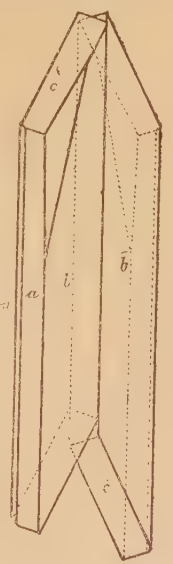
Das Anhydrid geht, mit Wasser gekocht, unter Aufnahme von Wasser in Lösung. Beim Abkühlen der heissen Säurelösung sieht man erst kleine weisse Punkte, welche sich rasch vergrössern, indem feine Nädelchen vom Kern aus nach allen freien Richtungen hin wachsen, bis die Flüssigkeit zuletzt ganz mit kugeligen Aggregaten von seidenartigen Nadeln erfüllt ist. Die Säure krystallisirt wasserfrei.

0·1990 gr. gaben 0·4680 gr. CO_2 und 0,0907 gr. H_2O

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_4$.	Gefunden.
C = 64,08 %	64.18 %
H = 4,85 %	5.06 %.

Sie ist bei Temperaturen wenige Grade oberhalb des Schmelzpunktes ihres Anhydrides nicht beständig, sondern giebt Wasser ab und das Anhydrid lagert sich zum kleinen Theil in Phenylcitraconsäureanhydrid um; deshalb ist auch eine glatte Bestimmung des Schmelzpunktes unmöglich. Dieser Zerfall der Säure geht ziemlich lebhaft oberhalb 180° C. vor sich, weshalb sie durch Erhitzen im Capillarröhrchen bei sehr langsam bis 180° steigender Temperatur flüssig und dann durch den bei der Zersetzung entstehenden Wasserdampf in die Höhe getrieben wird. Wird eine Probe in das auf etwa 180° C. vorgewärmte Bad gebracht und die Temperatur des Bades sehr rasch gesteigert, so schmilzt sie zum Theil gegen 192° C., wobei durch die heftige Entwicklung des Wasserdampfes der noch nicht ganz flüssig gewordene Rest nach oben getrieben wird, wo er im kühleren Theil des Rohres wieder fest wird. Bei mässig steigender Temperatur findet der geschilderte Vorgang um 186° C. herum statt.

Eine ätherische Lösung der Säure wurde in ein Proberohr gethan und lose zugestopft. Es befanden sich in dem Rohr nach dem Verdunsten des Lösungsmittels 1 cm lange Nadeln — lauter Zwillingskrystalle — welche krystallographisch untersucht wurden.



Krystallsystem : Asymmetrisch.

a : b : c = 0,82 : 1 : 0,75 (Annäherungszahlen).

$\alpha = 105°47'$, $\beta = 118°53'$, $\gamma = 84°59'$

Beobachtete Formen : b = $\infty \breve{P} \infty$ {010}, a = $\infty \bar{P} \infty$ {100}, c = o P {001}, m = ∞ | P{1$\bar{1}$0}, und p = $\bar{P}'n$ {n1n}.

Die farblosen dünnen Zwillingskryställchen sind nach der Axe c verlängert, und besitzen eine Breite von etwa $^1/_2$ mm (In der Zeichnung sind die Krystalle unten angespalten dargestellt). Die Fläche m {1$\bar{1}$0} ist sehr schmal und gibt ein lichtschwaches Bild ; p {n1n} ist rauh und uneben und lässt sich nicht messen. Der ebene Winkel zwischen den Kanten $^p/_b$ und $^a/_b$ wurde unter dem Mikroskop bestimmt.

Gemessen.

a : b = (100) : (010) = *87°
a : c = (100) : (001) = *61°22′
b : c = (010) : (001) = *74°43′
a : m = (100) : (1$\bar{1}$0) = *37°47′
Ebener Winkel ($^{p}/_{b}$ | $^{a}/_{b}$) = * ca 32°.

Vollkommene Spaltbarkeit nach der Basis c, und nach dem Makropinakoid a.

An den gypsähnlichen Zwillingskrystallen fallen die Flächen b und $\bar{b}$ in dieselbe Ebene, und ist $\bar{a}$ parallel a, $\bar{m}$ parallel m. Es ist deshalb die Axe c Zwillingsaxe. Die Verwachsungsfläche der Zwillingskrystalle ist das Makropinakoid; sie verläuft vollkommen eben und gibt einen guten inneren Reflex.

Auslöschungsrichtung auf b (010) circa 37° im stumpfen Winkel β gegen die Axe c; auf c (001) ca 24° im spitzen Winkel γ, und auf a (100) ca 31° im spitzen Winkel α, gegen die Axe b geneigt. Die zwei letzten Bestimmungen wurden an Spaltstücken grösserer Krystalle ausgeführt.

In krystallographischer Hinsicht interessant ist die Analogie, welche die Phenylitaconsäure und die zu gleicher Zeit gemessene Teraconsäure (Dimethylitaconsäure) in der Zwillingsbildung, Spaltbarkeit und in den Winkeln zwischen den drei Flächen a, m und c zeigen. Da eine ähnliche Beziehung zwischen Phenyl β bromparaconsäure und β Chlorterebinsäure (Dimethyl β chlorparaconsäure) besteht, ist es wahrscheinlich, dass die Reste $(CH_3)_2C=$ und $(C_6H_5)HC=$ auch in anderen Fällen sich isomorph vertreten.

Darstellung des Phenylcitraconsäureanhydrids.

Das folgende Verfahren zur Gewinnung des Anhydrids erwies sich als zweckgemäss. — 20 bis 30 gr fein pulverisirten Phenylitaconsäureanhydrids wurden in ein starkes aber nicht dickwandiges Proberohr von etwa 11 cm Länge und $2^1/_2$ cm lichter Weite gethan, und mittelst einer Mörserkeule fest zusammengedrückt. Ein Korkstopfen, durch dessen Mitte ein

starkes fusslanges Glasrohr ging, wurde in die Mündung des Proberohres gesteckt und diente als Handhabe. Durch das Rohr ging ein Glasstab, — der Stiel eines Rührers, dessen unterster Theil aus einer in einer Ebene dreifach gewundenen, messingenen Drahtspirale bestand. Der äussere Durchmesser der Spirale war gleich dem Durchmesser des Proberohres. Als Bad diente ein etwa 15 cm tiefes, mit Paraffin gefülltes Becherglas, welches einen blechernen Deckel mit besonderen Ausschnitten für Thermometer, den ringförmigen Glasrührer und das beschriebene Schmelzrohr trug. Bei der Vornahme einer Schmelzung wurde das Bad auf 180° C erhitzt, das Schmelzrohr eingetaucht bis der Rand fast auf dem Deckel ruhte, und oben das enge Rohr an dem Stativ mittelst Klemme befestigt. Es wurde mit dem Rührer auf den zusammenschrumpfenden Inhalt des Schmelzrohres gedrückt, um die Masse in Berührung mit der Wand zu halten, und sobald ein Theil verflüssigt war, das Ganze anhaltend durchgemischt. War das Anhydrid bis auf einen kleinen Rest geschmolzen, so wurde das Schmelzrohr schnell aus dem Bad gehoben, abgewischt, und der Inhalt in den bereitstehenden kalten Mörser entleert. Die sofort erstarrende Schmelze wurde zerrieben und mit Schwefelkohlenstoff ausgekocht; das Phenylitaconsäureanhydrid auf einen Platinconus mit Hilfe der Pumpe abfiltrirt, mit Schwefelkohlenstoff nachgewaschen und nach erfolgtem Absaugen, auf einem Blatt Papier ausgebreitet und von anhangendem Lösungsmittel durch Stellen auf eine warme Fläche befreit. Die trockene Substanz wurde dann nochmals pulverisirt und von neuem geschmolzen.

Die gelbe Lösung des unreinen Phenylcitraconsäureanhydrids wurde am nächsten Tage von ausgeschiedenem Harz und Itaconsäureanhydrid klar abgegossen und auf ein kleines Volumen eingeengt. Es wurde möglichst viel Citraanhydrid auskrystallisirt, und schliesslich aus der letzten Mutterlauge der Schwefelkohlenstoff im Vacuumexsiccator entfernt. Die weitere Reinigung des Anhydrids geschah durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether: die gefärbten Krystallisationen

wurden in möglichst wenig kaltem Aether gelöst, Harzflocken und schwer lösliche Spuren Phenylitaconsäureanhydrid abfiltrirt, und die klare Lösung zur Krystallisation eingeengt. Sehr bequem im Gebrauch wurde ein Filtrirrohr gefunden, — ein an beiden Enden geändertes Stück Glasrohr, dessen eines Ende durch übergespanntes Filtrirpapier geschlossen war. Das Rohr wurde durch ein Kartenblatt geschoben, welches als Fassung diente und beim Filtriren auf dem Rande des unterstehenden Gefässes lag.

Die stark gefärbte ätherische Mutterlauge, aus der durch Konzentriren nichts mehr zu erhalten war, wurde mit Aether und Ligroïn verdünnt; es schied sich gewöhnlich noch eine kleine Menge festes Anhydrid aus. Die Lösung des unkrystallisirbaren Restes wurde zur Verarbeitung auf Phenylcitraconsäure in einen Kolben gebracht, mit Wasser versetzt, und im Wasserbad bei einer 65° C nicht übersteigenden Temperatur erhitzt. Ein Luftstrom wurde durch die Flüssigkeit gesaugt, um ein lebhaftes Aufwirbeln des schweren Oels zu bewirken und so das Auflösen im Wasser zu beschleunigen. Das Wasser wurde täglich erneuert. Die auf diese Weise erhaltene Lösung von unreiner Säure wurde in zwei gleiche Theile getheilt, die eine Hälfte mit Sodalösung genau neutralisirt, wieder mit der anderen vereinigt, und das Ganze zur Entfernung öliger Verunreinigungen mit Aether ausgeschüttelt. Die Lösung des sauren phenylcitraconsauren Natrons wurde dann mit Salzsäure angesäuert und die organische Säure mit Aether ausgezogen. Der ätherische Extract wurde im Vacuumexsiccator von dem letzten Rest Aether befreit, und dann mit Schwefelkohlenstoff in der Wärme behandelt: zurückgebildetes Citraconsäureanhydrid ging in Lösung, die Citraconsäure blieb ungelöst. Die Säure war durch ein wenig Harz gelblich gefärbt, konnte aber zur Darstellung von Phenylmesaconsäure verwendet werden.

Bei einem in beschriebener Weise ausgeführten Versuche wurden 25 Schmelzungen mit je 25,1 gr (im Durchschnitt) direct aus Phenylitaconsäure gewonnenen Anhydrids ausgeführt, indem jedesmal das zurückgewonnene Anhydrid durch neues auf dieses Gewicht ergänzt wurde.

So wurden im Ganzen 56 gr. in Arbeit genommen, und schliesslich noch 14 gr. zurückgewonnen. Die in Schwefelkohlenstoff übergegangene Substanz betrug etwa 36 gr, daraus wurden 16 gr krystallisirtes Phenylcitraconsäureanhydrid und 7,5 gr unreine Phenylcitraconsäure erhalten.

Es ergiebt sich aus den angeführten Zahlen, dass das Phenylitaconsäureanhydrid bei seiner Schmelztemperatur mindestens bis zu 3,6 % in das isomere Anhydrid umgewandelt wird. Eine Umwandlung im umgekehrten Sinne findet beim Phenylcitraconsäureanhydrid schon unterhalb 100° C statt, aus diesem Grund ist es nicht rathsam dieses Anhydrid bei den Reinigungsversuchen einer Temperatur von mehr als 65° C auszusetzen.

Anstatt das unreine Citraconsäureanhydrid durch das etwas langwierige Umkrystallisiren aus Aether zu reinigen, wurde es später im Laufe der Untersuchung zweckmässiger gefunden, das durch einmalige Krystallisation aus Aether von öligen Verunreinigungen befreite Anhydrid mit viel Ligroïn (Sdp 50°—70° C) zu kochen, wobei die Spuren von Beimengungen (Itaconsäureanhydrid, Harz, u. s. w.) ungelöst zurückbleiben. Aus der Ligroïnlösung wird dann beim Abkühlen das reine Phenylcitraconsäureanhydrid in farblosen, abgeplatteten Nadeln erhalten.

Phenylcitraconsäureanhydrid.

Das Anhydrid ist bei Zimmertemperatur in 9 Gewichtstheilen Aether, in 40 Th. Schwefelkohlenstoff und äusserst leicht in Benzol löslich; es löst sich auch ungemein leicht in warmem Aether, sehr leicht in siedendem Schwefelkohlenstoff, verhältnissmässig schwer in kochendem Ligroïn (Sdp 50°—70° C) auf. Es schmilzt bei 60°—61° C.

0,2121 gr. lieferten bei der Verbrennung 0,5453 gr CO_2 und 0,0837 gr. H_2O.

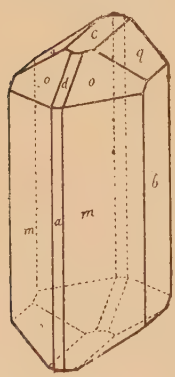
Berechnet für $C_{11}H_8O_3$	Gefunden.
C = 70,21 %	70,11 %
H = 4,25 %	4,38 %.

Da an Gegenständen, welche mit Anhydridlösungen benetzt gewesen, nach wenigen Tagen dünne Blättchen und

Nadeln bemerkt wurden, löste ich ein paar Milligramm reines Anhydrid in Aether, und benetzte mit der Lösung die Wände eines weiten Proberohres und Glaskolben. Der Aether wurde gleich im Vacuumexsiccator fortgeschafft: nach mehreren Tagen war das Innere beider Gefässe mit langen mikroskopischen Nadeln durchsetzt. Die Krystallnadeln sind nach einer Fläche sehr dünn tafelartig, und haben stumpf zugespitzte Enden. Im Polarisationsinstrument zeigen sie sehr lebhafte Interferenzfarben. Die Auslöschungsrichtung auf der breiteren Fläche bildet mit den Längskanten einen Winkel von circa 18.

Eine merkliche Flüchtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur kommt scheinbar nur dem nicht krystallinischen Anhydrid zu, da nach monatlangem Stehen im Exsiccator an einer Portion Anhydrid in kleinen Krystallen eine Gewichtsabnahme nicht sicher constatirt werden konnte.

Eine ätherische Auflösung des Anhydrids wurde im offenen Proberohr unter eine Glocke gestellt, und der Aether langsam verdunsten lassen. Die erhaltenen Krystalle dienten zur krystallographischen Untersuchung.



Krystallsystem : Monosymmetrisch.

$a : b : c = 0{,}9498 : 1 : 0{,}5291.$

$\beta = 80°53'$

Beobachtete Formen:

$m = \infty P \{110\}$, $b = \infty \breve{P} \infty \{010\}$ $c = o P \{001\}$, $q = \breve{P} \infty \{011\}$, $o = -P \{111\}$, $d = -\overline{P} \infty \{101\}$, und $a = \infty \overline{P} \infty \{100\}$. Die Krystalle sind säulenförmig nach der Axe c. Die Flächen d $\{101\}$ und a $\{100\}$ waren an den gemessenen Krystallen schmal und unvollkommen, die übrigen Flächen waren anfangs sehr glänzend, wurden aber schon während der Messungen matt. Folgende Winkel wurden bestimmt:

			Gemessen.	Berechnet.
o : o	= (111) : ($1\bar{1}1$)	=	*46°23′	—
o : q	(111)	(011)	*24°34′	—
q : c	(011)	(001)	*27°35′	—
q : m	(011)	($\bar{1}10$)	77°33′	77°38′
o : q	(111)	($0\bar{1}1$)	57° 1′	57°
o : m	(111)	(110)	48°31′	48°29′
m : m	(110)	($1\bar{1}0$)	86°26′	86°20′

Eine deutliche Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Auslöschungsrichtung auf m (110) ungefähr 19° gegen die Axe c geneigt.

Umwandlung von Phenylcitraconsäureanhydrid in Phenylitaconsäureanhydrid.

Zufälligerweise wurden einmal Schmelzpunktbestimmungen von je einer Probe der beiden Anhydride gleichzeitig an demselben Thermometer gemacht. Nach erfolgtem Schmelzen des Itaanhydrids wurden beide Proben aus dem Bade genommen; sie erstarrten sofort, und schmolzen zum zweiten Mal gleichzeitig bei etwa 160° C. Ein Versuch mit Proben von unzweifelhafter Reinheit gab dasselbe Resultat.

Um den Verlauf der Reaction in Bezug auf das Phenylcitraconsäureanhydrid zu constatiren, wurden 0,2 gr von diesem in einem Proberohr auf 170° C erwärmt, dann gleich abgekühlt und mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Es löste sich nur sehr wenig unreines Citraanhydrid darin auf; der Rest aber in heissem Chloroform, aus welcher Lösung er sich als feines krystallinisches Pulver beim Erkalten ausschied. Dieses besass den gleichen Schmelzpunkt und zeigte dieselben Eigenschaften wie das Itaanhydrid; mit Wasser gekocht gab es eine schöne, sehr characteristische Krystallisation von Phenylitaconsäure.

Durch einen andern Versuch wurde ermittelt, dass die Umwandlung schon in kurzer Zeit bei der Temperatur des Wasserbades vor sich geht; infolgedessen wurden 0,11 gr reines, bei 60-61° C schmelzendes Citraanhydrid in ein dünnwandiges Glasrohr gebracht, und nach dem Zuschmelzen desselben, drei Stunden in einem Bad von Methylalkohol (Temp. 67° C) erhitzt. Die Probe schmolz etwa $1\frac{1}{2}$° niedriger als am Anfang, schien aber sonst nicht merklich verändert. Eine fortschreitende Umwandlung kam aber zum Vorschein beim Erhitzen auf 79° C (Bad von Aethylalkohol). Nach je dreistündigem Kochen, liess ich die Probe sich langsam abkühlen; beim nachfolgenden Erhitzen blieb dann das auskrystallisirte

Itaanhydrid fest. Auf die Weise war die allmählige Umwandlung in das höher schmelzende Anhydrid deutlich zu merken; nach 15stündigem Erhitzen im Alkoholbad schmolz bei 62° C kaum etwas von der Probe, bei 80° C nur ein Sechstel.

Die eben beschriebenen Thatsachen zeigen, dass die Umlagerung von Phenylitaconsäureanhydrid in Phenylcitraconsäureanhydrid, sowie die umgekehrte Reaction eine bestimmte Grenze hat, d. h. bei einer Temperatur oberhalb 165° C, zwischen den beiden Anhydriden ein Gleichgewichtszustand sich herstellt, und dass man, einerlei ob das eine oder das andere genommen wird, die gleiche Schmelze bekommt. Es ergiebt sich, dass Phenylitaconsäureanhydrid weit stabiler wie das isomere Anhydrid ist. Bei den Fetthomologen sind die Verhältnisse etwas anders, als bei den Phenylverbindungen: dort ist ein Uebergang von Citraanhydrid in Itaanhydrid noch nicht festgestellt worden. Langworthy hat neulich einen direkten Versuch mit dem einfachen Citraconsäureanhydrid gemacht dieses 4 Stunden auf 155° - 160° C erhitzt, und das Product untersucht, hat aber kein Itaconsäureanhydrid gefunden. Die Umlagerung von Itaanhydrid in Citraanhydrid findet dagegen bei den Gliedern der Fettreihe mit sehr verschiedener Leichtigkeit statt, wie aus den Destillationsversuchen zu sehen ist. Die eingeklammerte Zahl giebt die erhaltene Ausbeute an der isomeren Citraconsäure an.

Itaconsäureanhydrid (vollständig in Citraanhydrid),
Methylitaconsäure (eine beträchtliche Menge),
Aethylitaconsäure (zu 50 %) : Dimethylitaconsäure (5 bis 10 %),
Propylitaconsäure (bis 45 %) : Isopropylitaconsäure (zu 25 %),
Hexylitaconsäure (ca. 40 %) : Isobutylitaconsäure (17-18 %),
Durch einfaches Schmelzen von Phenylitaanhydrid (3 $^1/_2$ % Citra).

Phenylcitraconsäure.

Phenylcitraconsäureanhydrid wurde mit der mehrfachen Menge Wasser bei 62-63° C im Wasserbad unter häufigem Umschwenken des Kolbens erwärmt. Es löste sich anfangs sehr langsam, später geschwind auf, da das Anhydrid in einer wässerigen Lösung der Säure sehr leicht löslich ist. Die Lösung wurde über Schwefelsäure im Vacuumexsiccator bei gewöhnlicher Temperatur eingedampft. Das Trocknen des Rückstandes wurde durch öfteres Umrühren mit dem Platinspatel sehr beschleunigt. Das erhaltene, weisse, staubtrockene Pulver wurde, um etwa vorhandenes Anhydrid zu entfernen, mit Schwefelkohlenstoff in der Wärme ausgezogen.

Die Säure wurde zur Analyse aus Aether-Ligroïn krystallisirt.

0,2031 gr. gaben bei der Verbrennung 0,4765 gr. CO_2 und 0,0891 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_4$	Gefunden.
C = 64,08 %	63,98 %
H = 4,85 %	4,87 %.

Die Phenylcitraconsäure schmilzt bei ziemlich raschem Erhitzen zwischen 105° und 108° C, und giebt bei dieser Temperatur Wasser ab. Sie ist in Wasser und in Aether sehr leicht, in Chloroform ziemlich löslich: in Schwefelkohlenstoff und in Ligroïn (Sdp 50-70° C) unlöslich.

Eine Portion mit Schwefelkohlenstoff gut ausgekochter Säure wurde im Proberohr mit Ligroïn überschichtet, und zu dem siedenden Lösungsmittel Aether zugetröpfelt bis fast die ganze Menge Säure gelöst war. Die so erhaltene, heiss gesättigte Lösung wurde in ein weites Proberohr gethan, nochmals aufgekocht, und dann das Rohr unter eine Glocke gestellt. Das Lösungsmittel wurde am nächsten Tage von den Krystallen abgegossen, den letzten Rest Ligroïn liess ich aber aus dem lose zugestopften Rohre freiwillig verdunsten, wobei die Krystallflächen ihren starken Glanz behielten.

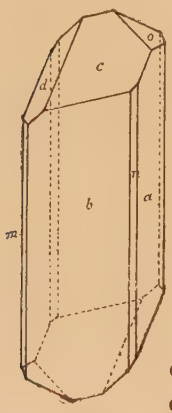
Die Krystallmessungen ergaben folgendes :

System : Asymmetrisch.

$a : b : c = 0{,}5830 : 1 : 0{,}2467.$

$\alpha = 122°25'$, $\beta = 103°15'$, $\gamma = 56°10'$.

Beobachtete Formen : $b = \infty \breve{P} \infty \{010\}$, $a = \infty \bar{P} \infty \{100\}$, $c = oP \{001\}$, $m = \infty P' \{110\}$, $n = \infty P' \{1\bar{1}0\}$, $d = {}^7/_8 \bar{P}' \infty \{708\}$, $o = 2 \breve{P},2\{12\bar{1}\}$.



In der Zeichnung ist der besseren Uebersicht wegen der Krystall so gestellt, dass die Fläche b (010) vorn steht.

Die aufgewachsenen prismatischen Krystalle besitzen eine grösste Breite von etwa $^2/_3$ mm und sind nach der Axe c verlängert sowie zugleich oft tafelförmig nach der Fläche b (010). An allen Krystallen sind die drei Pinakoide gross entwickelt. Die anderen Formen treten meistens vereinzelt auf; ihre Flächen sind auch nur sehr schmal im Vergleich mit den Pinakoidflächen.

Es wurden zur vollständigen Bestimmung der aufgeführten Formen zehn Krystalle aus drei verschiedenen Krystallisationen gemessen. Obwohl die Flächen gute Reflexe gaben, schwankten die Werte für die Fundamentalwinkel innerhalb 20 Minuten; es sind in der Tabelle Durchschnittszahlen angeführt.

			Beobachtet.	Berechnet.
c : b	= (001)	: (010)	= * 59°39′	—
a : c	(100)	(001)	* 95°40′	—
a : b	(100)	(010)	*121°52′	—
a : o	(100)	(12$\bar{1}$)	* 75° 7′	—
c : o	(001)	(12$\bar{1}$)	*149°34′	—
c : m	(001)	(110)	73°25′	73°45′
a : m	(100)	(110)	41°53′	41°31′
a : n	(100)	(1$\bar{1}$0)	22°51′ appr.	23°48′
b : o	(010)	(12$\bar{1}$)	79°42′	79°48′
m : o	(110)	(12$\bar{1}$)	80°22′	80°48′
a : d	(100)	(708)	71°22′	70°53′
b : d	(010)	(708)	74°28′	75° 5′

Eine vorzügliche Spaltbarkeit nach dem Hemidoma d (708). Die Auslöschungsrichtung beträgt auf b (010) im stumpfen Winkel β circa 46° gegen die Verticalaxe; auf a (100) im stumpfen Winkel α ungefähr 31° gegen dieselbe Axe.

Durch b (010) ist im convergenten Licht eine Axe am Rande des Gesichtsfeldes sichtbar, sie tritt gegen die stumpfe Kante $^{b}/_{a}$ geneigt aus.

Salze der Phenylcitraconsäure.

Zur Darstellung der Salze wurde die Säure durch Auflösen des reinen Anhydrids im Wasser von 60—63° C bereitet.

Saures Natriumsalz. — Dieses characteristische Salz wurde erhalten durch Zutropfen einer verdünnten Lösung von Aetznatron zu der kalten Auflösung der Säure, bis sich nichts mehr ausschied. Das in feinen Schuppen auskrystallisirte Salz wurde abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und dann in kochendem Wasser gelöst. Aus der filtrirten Lösung schieden sich beim Erkalten glänzende, dünne Blättchen aus. Die Krystalle wurden 24 Stunden an der Luft getrocknet und dann analysirt.

0,2400 gr. verloren weder im Exsiccator noch beim Erhitzen im Trockenkasten auf 165°C etwas an Gewicht, und gaben 0,0743 gr. Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{11}H_8O_4NaH$.	Gefunden.
Na = 10,08 %	10,03 %.

Das saure phenylcitraconsaure Natrium krystallisirt also wasserfrei, es ist im heissen Wasser leicht, und in etwa 90 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich.

Das **Silbersalz** fiel auf Zusatz von Silberlösung zu der mit Ammoniak genau neutralisirten Säurelösung als weisser flockiger Niederschlag aus. Es wurde abgesaugt, mit heissem Wasser ausgewaschen, und an der Luft unter Lichtabschluss getrocknet. Das Salz ist im heissen Wasser etwas löslich, verändert sich am Tageslicht kaum, wird aber im directen Sonnenlicht okerig gelb.

0,2428 gr. des bei 70° C getrockneten Salzes lieferten bei der Verbrennung 0,1250 gr. Silber, 0,2802 gr. Kohlensäure, und 0,0468 gr. Wasser.

Berechnet für $C_{11}H_8O_4Ag_2$	Gefunden.
Ag = 51,43 %	51,48 %
C = 31,43 %	31,47 %
H = 1,90 %	2,14 %.

Calciumsalz. — Die Lösung von etwa 0,3 gr. Säure wurde mit Ammoniak neutralisirt, und mit Wasser auf 50 cc. verdünnt. Sie blieb beim kurzen Stehen nach Zusatz von Chlorcalciumlösung klar; beim Erhitzen auf dem Wasserbad krystallisirt aus der heissgewordenen Lösung das Salz in weissen, dünnen Blättchen aus. Es wurde abfiltrirt und mit heissem Wasser gewaschen. In dem Filtrat war nur sehr wenig von dem Salz vorhanden.

0,2100 gr. des durch 24 stündiges Liegen an der Luft getrockneten Salzes, welche beim Erhitzen im Trockenkasten auf 150° C nichts an Gewicht verloren, gaben 0,1169 gr. $CaSO_4$.

Berechnet für $C_{11}H_8O_4Ca$.	Gefunden.
Ca = 16,40 %	16,37 %.

Das Salz war wasserfrei und liess sich nach dem Trockenwerden schwer benetzen.

Baryumsalz. — Eine Lösung des phenylcitraconsauren Ammoniums von genau derselben Konzentration wie bei der Darstellung des Calciumsalzes wurde mit Chlorbaryumlösung versetzt. Es schied sich sofort aus der kalten Lösung fast die ganze Menge des Baryumsalzes als sehr feines Pulver, und beim Erhitzen des Filtrats nur noch eine kleine Portion in dünnen Blättchen, dem Calciumsalz ganz ähnlich, aus. Ein deutlich krystallisirtes Salz wurde durch Neutralisation von etwa 0,4 gr. Säure mit Ammoniak und Verdünnen auf $^1/_2$ Liter dargestellt; in der Kälte schied sich auf Zusatz von Chlorbaryum nichts, auf dem Wasserbad eine reichliche voluminöse Krystallisation von kleinen Blättchen aus. Diese wurde abgesaugt und mit heissem Wasser gewaschen.

0,2657 gr. des lufttrockenen Salzes verloren bis 180° C 0,0137 gr. an Gewicht, und das Zurückbleibende gab 0,1725 gr. $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{11}H_8O_4Ba \cdot H_2O$.	Gefunden.
Krystallwasser = 5,01 %	5,15 %
Ba = 38,16 %	38,17 %.

Das Baryumsalz krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser, in stark glänzenden kleinen Blättchen.

Kochen der Phenylcitraconsäure mit Wasser.

1,002 gr. Anhydrid wurde auf die schon angegebene Weise in Säure übergeführt, und deren Lösung nach eintägigem Stehen unter Durchleiten eines Dampfstromes destillirt. Während der Destillation setzte sich an dem mittleren Theil des Liebig'schen Kühlrohres ein feinkörniges Pulver ab, welches nach und nach durch das überdestillirende Wasser in die Vorlage gespült wurde. Das überdestillirende Wasser reagirte gegen Lakmuspapier nicht merklich sauer. Die Destillation wurde nach vier Stunden unterbrochen, am nächsten Tage die im Kolben auskrystallisirte Phenylitaconsäure abfiltrirt, und das Filtrat noch drei Stunden lang destillirt und schliesslich auf ein kleines Volumen eingeengt. Eine zweite Krystallisation von Itaconsäure wurde nach erfolgtem Erkalten abfiltrirt, und die in der Mutterlauge davon enthaltene Phenylcitraconsäure mit Aether ausgeschüttelt und zur Wägung gebracht. Das beim Stehen sauer gewordene Destillat, welches etwa drei Liter betrug, wurde auf dem Wasserbad bis zum Schmelzen des vorhandenen Citraconsäureanhydrids erwärmt und darauf mit Sodalösung genau neutralisirt. Die stark eingedampfte Natronsalzlösung wurde nach dem Zusetzen von Salzsäure mit Aether extrahirt. Die ganze Menge der zu dem Versuche angewandten Säure wurde bis auf 2 % zurückgewonnen; die erhaltene Phenylitaconsäure wog 0,368 gr., von der unveränderten Phenylcitraconsäure wurde etwas mehr als die Hälfte im Destillat gefunden.

Die Phenylcitraconsäure zerfällt also, wie der Versuch zeigt, durch Kochen ihrer wässerigen Lösung allmählig in Wasser und Anhydrid, welches überdestillirt; gleichzeitig findet aber auch eine Umwandlung der Säure in Phenylitaconsäure statt. Die Citraconsäuren der Fettreihe gehen beim Erhitzen mit Wasser bei 100°C höchstens spurenweise in die Itaconsäuren über, weswegen die Destillation mit Dampf eine bequeme Methode zur quantitativen Trennung derselben von den isomeren Säuren ist.

Phenylcitraconsäure mit Brom im Sonnenlicht.

Auf Zusatz von einem Tropfen einer verdünnten Lösung von Brom in Chloroform zu einer Auflösung der Phenylcitraconsäure in absolutem Chloroform findet am Sonnenlicht fast augenblicklich eine Ausscheidung der Phenylmesaconsäure in winzigen Blättchen statt, welche in kurzer Zeit die ganze Flüssigkeit erfüllt. Man filtrirt die auskrystallisirte Substanz ab, und setzt das Filtrat, unter Zugeben eines Tropfens Bromlösung — wenn es entfärbt ist — nochmals den Sonnenstrahlen aus. Schliesslich entfärbt sich die Mutterlauge nach Zusatz von Brom sehr rasch, Dämpfe von Bromwasserstoffsäure treten auf, die Ausscheidung von Mesaconsäure hört auf, und in dem Chloroform befindet sich eine kleine Menge eines bromirten Products, welches beim Abdestilliren des Lösungsmittels als gelbe Schmiere zurückbleibt.

Da die Umwandlungsgeschwindigkeit von der Stärke des Lichtes abhängt, und das lange Stehen der mit Brom versetzten Citraconsäure-Lösung wegen Bildung von Additionsproducten unvortheilhaft erscheint, wurde an Wintertagen ein grosser, mit Wasser gefüllter Glaskolben als Sammellinse gebraucht, und die Operation in der Nähe ihres Brennpunktes ausgeführt.

Die Umwandlung der Säure geht eben so leicht in wässeriger wie in der Chloroformlösung vor sich, nur war bei dem gemachten Versuche eine kleine Menge bromhaltiger Säure der auskrystallisirten Phenylmesaconsäure beigemischt.

Phenylmesaconsäure.

Die auf die zuerst beschriebene Weise erhaltene Phenylmesaconsäure wurde in kochendem Wasser gelöst und umkrystallisirt. Sie schied sich beim Abkühlen in Form blättriger Aggregate von abgeplatteten Nadeln aus. Die Säure war bromfrei.

0,1936 gr. gaben bei der Verbrennung 0,4491 gr. CO_2 und 0,0826 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_4$.	Gefunden.
C = 64,08 %	64,26 %
H = 4,85 %	4,82 %.

Die Phenylmesaconsäure krystallisirt wasserfrei, löst sich in kaltem Wasser sehr wenig, aber in etwa 35 Gewichtstheilen siedenden Wassers, also schwerer als die Phenylitaconsäure (in etwa 24 Th.) auf. Sie ist ferner in Aether und in kochendem Benzol leicht, in kaltem Benzol wenig löslich; in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, und in Ligroïn (Sdp 50°-70° C) unlöslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 212° C.

Die Nadeln aus Wasser und die Krystalle aus Aether haben einen scheinbar rechteckigen Umriss, und senkrecht zur Längsrichtung einen ziemlich regelmässig sechsseitigen Querschnitt. Im Polarisationsinstrument erkennt man, dass die Auslöschung auf der breiteren Fläche fast parallel den Längskanten verläuft, man sieht im convergenten Licht auf derselben Fläche nach dem einen Ende hin eine Axe am Rande des Gesichtfeldes austreten. Demnach muss der Körper optisch zweiaxig sein.

Salze der Phenylmesaconsäure.

Silbersalz. — Die Säure wurde in der Wärme genau mit Ammoniak neutralisirt, und die kalte wässerige Lösung mit Silberlösung gefällt. Der weisse flockige Niederschlag von etwas käsiger Beschaffenheit wurde abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Das vollkommen weisse, an der Luft getrocknete Salz wurde vor der Analyse noch bei 100° C im Trockenkasten erhitzt, und blieb dabei unverändert.

Analysen. I. 0,2125 gr. des Salzes lieferten 0,1090 gr. Silber.
II. 0,2140 gr. gaben bei der Verbrennung 0,2475 gr. Kohlensäure und 0,0390 gr. Wasser.

Berechnet für $C_{11}H_8O_4Ag_2$		Gef.	
	I		II.
% Ag = 51,43	51,29		—
% C = 31,43	—		31,54
% H = 1,90	—		2,02.

Das Salz ist im siedenden Wasser etwas löslich: es wird am Sonnenlicht wie das phenylcitraconsaure Silber okeriggelb gefärbt.

Calcium- und Baryumsalz. — Die Lösung von je 1 gr Säure in Wasser wurde mit einem Ueberschuss von reinem kohlensauren Calcium (resp. Baryum) versetzt, und bis zur völligen Neutralisation gekocht. Das unverbrauchte kohlensaure Salz wurde abfiltrirt und das Filtrat eingedampft. Als die Lösung eine Syrupconsistenz erreicht hatte, erschien eine Haut auf der Oberfläche, welche beim Abkühlen der Lösung wieder verschwand. Auf Zusatz von Alkohol zu der verdünnten Lösung fiel das Salz in voluminösen schleimigen Flocken aus. Die Lösung wurde wieder eingeengt und darauf freiwillig verdunsten gelassen. Es bildete sich eine Kruste an der Oberfläche, und zarte Nädelchen ragten in die Flüssigkeit hinein. Bei dem geringen Volumen der Lösung und der leichten Löslichkeit des Salzes war es nicht möglich messbare Krystalle zu bekommen, deshalb wurde endlich das Bechergläschen mit einem Uhrglas lose bedeckt und zum Eintrocknen während der grossen Ferien (im Ganzen vier Monate) stehen gelassen.

Diese Angaben beziehen sich ebenso auf das Calciumsalz wie auf das zu gleicher Zeit bereitete Baryumsalz. Die beiden Salze sind durchaus in ihrem allgemeinen Verhalten ähnlich, nur ist vielleicht das Calciumsalz etwas mehr löslich als das Baryumsalz, und deshalb war die Hauptmenge davon an der Wand des Gläschens hinauf gekrochen und hatte sich oben in Form von Krusten mit krystallinischem Bruch abgesetzt, während das Baryumsalz sich hauptsächlich am Boden des Gefässes als dichte Masse von feinen Nadeln befand. Beide Salze wurden analysirt.

Calciumsalz. 0,2363 gr. verloren bis 195° C 0,0362 gr. an Gewicht; der Rückstand gab 0,1100 gr. $CaSO_4$.

	Berechnet.	Gefunden.
für $2\,^1/_2$ mol. Wasser	H_2O = 15,57 %	15,32 %
für $C_{11}H_8O_4Ca$	Ca = 16,39 %	16,17 %.

Baryumsalz. 0,2707 gr. entliessen bis 185° C. 0,0255 gr. Wasser; das Zurückbleibende lieferte 0,1667 gr. $BaSO_4$.

	Berechnet.	Gefunden.
für 2 mol. Wasser:	H_2O = 9,54 %	9,42 %
für $C_{11}H_8O_4Ba$:	Ba = 40,17 %	39,97 %.

Das Calciumsalz enthielt demnach 2 $^1/_2$ Mol. und das Baryumsalz 2 Mol. fest gebundenen Krystallwassers.

Kochen der isomeren Säuren mit Natronlauge.

Die Bedingungen waren diejenigen, welche bei dergleichen Versuchen mit ungesättigten Säuren im hiesigen Laboratorium üblich sind, d. h. die Säuren wurden mit der zehnfachen der zu Neutralisation nöthigen Menge 10 prozentiger Natronlauge gekocht.

Durch Kochen der Phenylitaconsäure wurde constatirt, dass diese zum Theil in Phenylmesaconsäure und in ein anderes in Wasser leichter lösliches Isomeres—die Phenylaticonsäure übergeht. Der beim ersten Versuche eingeschlagene Weg zur Trennung der Säuren wurde zweckentsprechend gefunden und deshalb auch bei den weiteren Versuchen mit den isomeren Säuren benutzt.

Es dienten zu den ausgeführten fünf Versuchen folgende Mengen:

1. 5,008 gr krystallisirter Phenylitaconsäure, welche aus dem reinen Anhydrid durch Kochen mit Wasser erhalten waren.
2. 5,032 gr Phenylitaconsäure. Da bei dem ersten Versuche Phenylmesaconsäure gefunden war, wurde diesmal die verwendete Säure vor dem Gebrauch in das Calciumsalz übergeführt und auf die Anwesenheit von Mesaconsäure geprüft, erwies sich aber vollkommen frei davon. Das Kochen mit Natronlauge wurde 24 Stunden fortgesetzt, um zu ermitteln, ob das Resultat dadurch geändert würde.
3. 4,411 gr (berechnet) Phenylcitraconsäure in Lösung; durch Auflösen von 4,026 gr krystallisirten Anhydrids in Wasser bereitet.
4. 3,166 gr krystallisirter Phenylmesaconsäure von Smp. 212° C.
5. Phenylaticonsäure. Ueber den Versuch selbst wird wei-

ter unten berichtet, das Resultat aber der Uebersicht wegen in der Tabelle aufgeführt.

Die abgewogene Portion Säure wurde mit der vierzigfachen Gewichtsmenge zehnprozentiger Natronlauge im kupfernen Kolben während zehn Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die alkalische Lösung wurde hierauf mit Salzsäure (unter gleichzeitigem Kühlen mittelst Eis zur Vermeidung einer starken Temperaturerhöhung) übersäuert, und durch Ausschütteln mit Aether das Gemisch von Säuren gewonnen, welches nach Entfernung des letzten Restes Aether mit etwa der 15fachen Menge kalten Wassers längere Zeit umgerührt wurde, um den leichter löslichen Theil aufzulösen. In Lösung gingen Phenylaticonsäure, eine kleinere Menge Phenylitaconsäure und Spuren einer gelbgefärbten schmierigen Substanz; diese wurden zusammen nach dem Ausziehen durch Aether zur Wägung gebracht (I). Die Reinigung dieser Portion wird bei der Beschreibung der Phenylaticonsäure besprochen werden. Der abfiltrirte, in kaltem Wasser schwer lösliche Theil des Säuregemisches wurde durch Kochen seiner Lösung in heissem Wasser mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, das in der Hitze ausgefällte Calciumsalz abgesaugt, das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit kaltem Wasser behandelt, um die kleine Menge des schwer löslichen Salzes von dem leicht löslichen zu trennen; die erhaltene Lösung des letzteren mit Salzsäure versetzt, und die hierauf ausgeschiedene Phenylmesaconsäure aus Wasser krystallisirt und gewogen (II). Die aus dem schwerlöslichen Salze durch Uebergiessen mit Salzsäure freigemachte Itaconsäure wurde ebenfalls aus Wasser umkrystallisirt, und das Gewicht der reinen Säure ermittelt (III). Schliesslich wurden zur Gewinnung der übrigen Säure die vereinigten Mutterlaugen (von I, II und III sammt der ursprünglichen mit Aether extrahirten Lösung) durch Soda neutralisirt und bis zur Bildung eines Kochsalzbreies eingedampft, dieser dann übersäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Diese vierte Portion (IV) war durch eine harzige Beimengung bräunlich gefärbt; es wurde nichts neues darin gefunden.

Angewandte Menge Säure.	Erhaltene Mengen der verschiedenen Säuren.				Im Ganzen.
	I. Ati (mit Ita).	II. reine Mesa.	III. reine Ita.	IV. unreine Ita.	
1. 5,008 gr. . . .	0,724 gr.	0,239 gr.	3,535 gr.	0,458 gr.	98,9 %
Itaconsäure . . .	14,4 %	4,7 %	70,6 %	9,2 %	
2. 5,032 gr. . . .	0,697 gr.	0,225 gr.	3,484 gr.	0,566 gr.	98,8 %
Itaconsäure . . .	13,8 %	4,5 %	69,2 %	11,2 %	
3. 4,411 gr. . . .	0,644 gr.	0,220 gr.	2,873 gr.	0,637 gr.	99,1 %
Citraconsäure . .	14,6 %	5 %	65,1 %	14,4 %	
4. 3,166 gr. . .	0,491 gr	0,174 gr.	2,201 gr.	0,231 gr.	97,8 %
Mesaconsäure . .	15,5 %	5,5 %	69,1 %	7,3 %	
5. 0,272 gr. . . .	Kleine Menge	Spur.	0,215 gr.		
Aticonsäure . . .	Aticonsäure		79 %		
Durchschnittszahlen.	14,6 %	4.9 %	79 %		

Bei dem dritten Versuche war unverändert gebliebene Phenylcitraconsäure nicht nachzuweisen.

Aus den obigen Resultaten geht das Vorhandensein eines nach einer gewissen Zeitdauer eintretenden Gleichgewichtszustandes zwischen den drei isomeren Säuren in der kochenden alkalischen Lösung aufs Deutlichste hervor, da Phenyl-itaconsäure, -aticonsäure und -mesaconsäure jedesmal in annährend gleichen Verhältnissen erhalten wurden. Zu dem gleichen Resultat führten die im hiesigen Laboratorium von Langworthy ausgeführten Versuche mit den einfachen Isomeren: Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure. Herr Langworthy fand beim Kochen der genannten Säuren mit zehnprocentiger Natronlauge, dass in dem erhaltenen Product Itaconsäure und Mesaconsäure in dem Verhältnisse 1: 2,8 bis 5 vorhanden

waren, und machte es ferner sehr wahrscheinlich, dass die Citraconsäure zuerst in Itaconsäure, und dann diese zum Theil nachträglich in Mesaconsäure umgewandelt wird. Die Umwandlung von Dimethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, und Hexylcitraconsäure in die zugehörige Itaconsäure geht ungleich schwerer vor sich, eine gleichzeitige Bildung von Mesaconsäure ist nicht beobachtet worden. Die Mesaconsäuren der Fettreihe haben sich im Gegensatz zu der Phenylmesaconsäure als sehr beständig gegen 10 procentige Natronlauge erwiesen, nur die Hexylmesaconsäure geht in grösserer Menge (zu 36% bei 24-stündigem Kochen) in Itaconsäure über. Dimethyl-, Propyl- und Hexylitaconsäure werden je zum Theil in eine leichter lösliche isomere Säure, welche möglicherweise der Phenylaticonsäure entspricht, umgewandelt. Eine Bildung von Citrasäure durch Kochen der Isomeren mit 10 prozentiger Natronlauge ist nicht constatirt worden.

Phenylaticonsäure.

Um eine grössere Menge Säure zu bekommen, wurde Phenylitaconsäure mit Natronlauge wie vorhin gekocht, und nachdem das mit Aether ausgeschüttelte Product mit kaltem Wasser ausgezogen war, das ungelöst bleibende Gemisch von Itaconsäure und Mesaconsäure von neuem gekocht.

Die unreine Aticonsäure wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Aether gereinigt. Beim Abkühlen der warmen ätherischen Lösung krystallisirt die reine Aticonsäure in starkglänzenden, durchsichtigen Krystallen zuerst aus; später wenn die Phenylitaconsäure sich in der Mutterlauge stark angehäuft hat, scheidet sich diese in Form weisser, undurchsichtiger Warzen mit aus. Sobald reine Krystallisationen von Aticonsäure nicht mehr zu erhalten waren, wurde der Aether aus den Mutterlaugen abdestillirt, und der Rückstand in Wasser gelöst; aus der kalten Lösung schied sich Itaconsäure zuerst aus, und nachdem möglichst viel davon entfernt worden war,

wurde die wässerige Mutterlauge mit Aether ausgeschüttelt, und das Krystallisieren der Aticonsäure aus Aether weiter geführt.

In der Wärme ist die Phenylaticonsäure in Aether und in Wasser sehr leicht, in Chloroform sehr schwer löslich; bei gewöhnlicher Temperatur ist sie in etwa 15 Gewichtstheilen Aether und in etwa 90 Theilen Wasser löslich. Sie ist in Ligroïn (Sdp 50—70°C) und in Schwefelkohlenstoff unlöslich. Die Säure schmilzt nicht ganz scharf bei 149—151°C, beim nochmaligen Schmelzen niedriger.

0,2 gr. der aus Aether krystallisirten Säure gaben bei der Verbrennung 0,4713 gr. Kohlensäure und 0,0920 gr. Wasser.

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_4$	Gefunden.
C = 64,08 %	64,26 %
H = 4,85 %	5,11 %

Die Säure krystallisirt aus der wässerigen Lösung ohne Krystallwassergehalt in prismatischen Krystallen, welche oft tafelförmig nach der Prismenfläche (n) sind. Zu der krystallographischen Untersuchung wurden die fast modellartigen Krystalle aus Aether verwendet.

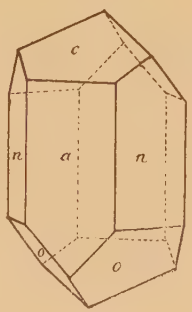
Krystallsystem: Monosymmetrisch.

a : b : c = 1,0333 : 1 : 1,0482

β = 60°55′

Beobachtete Formen:

$a = \infty \bar{P} \infty \{100\}$, $n = \infty \breve{P} 2 \{120\}$, $c = o P \{001\}$, und $o = + P \{\bar{1}11\}$. Die farblosen, harten Krystalle sind ziemlich spröde und haben glänzende Flächen. Zur Winkelmessung dienten Krystalle von etwa 1mm Dicke.



		Beobachtet.	Berechnet.
a : c	(100) : (001)	*60°55′	—
o : c	$(\bar{1}11)$: (001)	*68°19′	—
o : o	$(1\bar{1}1)$: $(\bar{1}11)$	*83°47′	—
n : n	(120) : $(1\bar{2}0)$	57°45′	57°57′
n : c	(120) : (001)	76°23′	76°23′

Eine deutliche Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. Bruch muschelig. Auslöschungsrichtung auf a (100) parallel zur Axe c; auf n (120) circa 13° gegen dieselbe Axe geneigt.

Man sieht im convergenten Licht ein Axenbild an dem unteren Theil der Fläche a (100).

Salze der Phenylaticonsäure.

Silbersalz. — Die verdünnte wässerige Lösung des Ammoniumsalzes gab auf Zusatz von salpetersaurem Silber eine weisse, etwas feinpulverige Fällung, welche abfiltrirt und mit heissem Wasser gut ausgewaschen wurde. Das lufttrockene Salz blieb beim Erhitzen auf 100°C unverändert im Aussehen und Gewicht.

0,2374 gr. des Salzes lieferten bei der Verbrennung 0,1222 gr. Silber, 0,2744 gr. Kohlensäure und 0,0422 gr. Wasser.

Berechnet für $C_{11}H_8O_4Ag_2$	Gefunden.
% Ag = 51,43	51,47
% C = 31,43	31,52
% H = 1,90	1,97.

Es ist im heissen Wasser etwas löslich und färbt sich im trockenen Zustand am Licht roth.

Calcium und Baryumsalz. — Zu der sehr stark verdünnten Ammoniumsalzlösung wurde in der Kälte Chlorcalcium (resp. Chlorbaryum-) lösung in längeren Zeiträumen tropfenweise zugefügt, wobei die Salze in dünnen Blättchen auskrystallisirten. Sie wurden nach dem Abfiltriren 24 Stunden an der Luft getrocknet.

Calciumsalz. 0,2704 gr. gaben im Trockenkasten bei 145°C 0,0348 gr. Wasser ab; der Rückstand gab 0,1310 gr. $CaSO_4$.

Berechnet für $C_{11}H_8O_4Ca\ 2H_2O$	Gefunden.
Ca = 14,28 %	14,25 %
H_2O = 12,85 %	12,87 %

Baryumsalz. I. 0,3142 gr. verloren bis 145°C 0,0282 gr. Wasser und lieferten 0,1935 gr. $BaSO_4$

II. 0.2292 gr. des Salzes von einer anderen Darstellung verloren bis 185°C 0,0211 gr. an Gewicht; das Zurückgebliebene gab 0,1409 gr. $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{11}H_8O_4Ba.2H_2O$		I.	Gef.	II.
% Ba	= 36,34	36,22		36,14
% H_2O	= 9,54	8,97		9,24.

Die beiden Salze krystallisiren demnach mit zwei Molekülen Krystallwasser und sind in Wasser sehr schwer löslich.

Phenylaticonsäure mit Brom im Sonnenlicht.

Nachdem die neue Säure im Lauf der Untersuchung als eine zweibasiche, mit der Phenyl-itaconsäure, -citraconsäure und -mesaconsäure isomere Säure erkannt war, wurde der Schluss gezogen, dass hier die Säure vorlag, welche in demselben Verhältnisse zur Phenylitaconsäure, wie die Citrasäure zu der Mesasäure stand; es wurde deshalb bei der ersten Gelegenheit folgender Versuch angestellt, um zu erfahren, ob unter denselben Umständen die analoge Umlagerung vor sich ging, wie bei der Phenylcitraconsäure.

In einem Stöpselfläschchen wurden 0,2 gr. Phenylaticonsäure in wenig absolutem Aether gelöst, das gleiche Volum reinen Chloroformes und hierauf im vollen Sonnenlicht zwei Tropfen einer 20 procentigen Lösung von Brom in Chloroform zugegeben. Nach etwa zwei Minuten langem Stehen war nichts ausgeschieden, es wurde deshalb die Flasche inwendig mit einem Glasstab gekratzt; gleich setzten sich an den geriebenen Stellen Krystallnädelchen an, und die Lösung war nach kurzer Zeit fast von der ausgeschiedenen Säure erfüllt. Die auskrystallisirte Substanz wurde, nachdem auf neuen Zusatz von Brom sich nichts mehr ausschied, abgesaugt, und die Mutterlauge sofort im Vacuumexsiccator zur Trockene eingedampft. Die abfiltrirte Säure erwies sich als vollkommen reine Phenylitaconsäure, sie hatte den richtigen Schmelzpunkt und krystallisirte aus Wasser in den bekannten kugeligen Aggregaten von seidenartigen Nadeln. Die Hauptmenge der Itaconsäure aber war in dem Rückstand der Mutterlauge enthalten, und wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser von einer kleinen Menge anhängender rother Substanz befreit. Im

Ganzen wurden 0,176 gr. krystallisirter Phenylitaconsäure zur Wägung gebracht, und noch eine kleine Menge war in der letzten Mutterlauge enthalten. Die Phenylaticonsäure war also mindestens zu 90 % in die isomere Itaconsäure umgewandelt worden.

Kochen der Phenylaticonsäure mit Natronlauge.

Die Lösung von 0,543 gr. Säure in 100 gr. zehnprozentiger Natronlauge wurde 20 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Infolge eines Verlustes kam nur die Hälfte (50 gr.) der alkalischen Flüssigkeit zur Verarbeitung. Die Säuren wurden auf die vorhin erwähnte Weise von einander getrennt, nur dass die Trennung der Aticonsäure von beigemengter Itaconsäure durch Krystallisation aus Wasser geschah. Das gesammte Gewicht der gewonnenen drei Krystallisationen Phenylitaconsäure betrug 0,215 gr.; ausserdem wurden eine Spur Phenylmesaconsäure und eine kleine Menge unveränderter Phenylaticonsäure erhalten (vgl. Tabelle, Seite 39).

Verhalten der Phenylaticonsäure beim Erhitzen.

In ganz ähnlicher Weise, wie die Phenylitaconsäure in das Anhydrid übergeführt worden war, wurde 1 gr. Phenylaticonsäure bei einer Temperatur des Bades zwischen 160° und 175° C in Vacuum erhitzt, bis die Entwickelung von Wasserdampf anscheinend aufgehört hatte. Das ganze Verhalten der Schmelze war dem des Phenylitaanhydrids täuschend ähnlich. Die nach dem Erkalten fest gewordene gelbe Masse wurde pulverisirt und erst mit Schwefelkohlenstoff, dann, um unzersetzte Säure aufzulösen, mit Aether ausgekocht. Der Rest löste sich in Chloroform, und krystallisirte aus der konzentrirten Lösung in Nadeln. Die in den Aether gegangene Substanz wurde mit Chloroform behandelt, wobei ein grosser Theil sich auflöste, und Phenylaticonsäure zurückblieb. Durch Umkrystallisiren des in Chloroform löslichen Körpers aus einem Gemisch von

Aether und Chloroform wurde Phenylaticonsäureanhydrid von constantem Schmelzpunkt erhalten; die in der stark gefärbten Mutterlauge enthaltene Substanz mit Wasser gekocht, gab eine kleine Menge braunen Harzes und eine Lösung, in welcher ausser Phenylaticonsäure noch eine kleine Quantität Phenylitaconsäure sich vorfand.

Nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs von dem ersten Auszuge aus der rohen Schmelze blieb eine geringe Menge eines gelben Oels, welches im Exsiccator zum Theil fest wurde. Nach mehreren Tagen waren wenige äusserst dünne Nadeln an der Schmiere aufgewachsen. Im Polarisationsinstrument zeigten die Nädelchen auf die breite Fläche eine circa 14° gegen die Längsrichtung der Krystalle geneigte Auslöschung. Sie schmolzen gleich dem Phenylcitraconsäureanhydrid bei 60°C.

Phenylaticonsäureanhydrid.

Das farblose, in der oben beschriebenen Weise gewonnene Anhydrid schmolz im Capillarröhrchen bei 138—140°C. Das geschmolzene Anhydrid ist anfangs gelb, wird aber rasch grün und verhält sich somit, was den Farbenwechsel beim Schmelzen betrifft, wie das Itaanhydrid.

0,1786 gr. gaben bei der Verbrennung 0,4584 gr. CO_2 und 0,0705 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_8O_3$	Gefunden.
C = 70,21 %	70,00 %
H = 4,25 %	4,38 %.

Es ist in Chloroform und in Benzol leicht, in Aether dagegen schwer löslich. In Schwefelkohlenstoff und in Ligroïn (Sdp. 50—70°C) löst es sich bei Siedhitze in kleiner Menge auf; beim Abkühlen der Lösung schieden sich äusserst feine, seidenglänzende Nadeln aus, welche im polarisirten Licht durchweg eine Auslöschung parallel der Längsrichtung der Krystallnadeln zeigen. Das Phenylaticonsäureanhydrid krystallisirt hiernach wahrscheinlich rhombisch.

Eine kleine Menge Anhydrid wurde mit Wasser gekocht, bis sich beim Erkaltenlassen nichts mehr ausschied; durch Verdunsten der Lösung im Exsiccator wurden Krystalle von Aticonsäure erhalten.

Reduction der isomeren Säuren.

Die Phenyl-itaconsäure ist schon von Röders reducirt worden, und es ist von ihm festgestellt, dass die aus ihr entstehende um zwei Wasserstoffatome reichere Säure mit der auf synthetischem Weg dargestellten Benzylbernsteinsäure identisch ist. Shield (Diss. Strassburg 1890) erhielt die gleiche Säure durch Reduction der Phenylparaconsäure mit Jodwasserstoff. Wenn also die drei von mir dargestellten, mit Phenylita- und Phenylparaconsäure isomeren Säuren dasselbe Kohlenstoffskelett enthielten, so müssten sie auch bei der Reduction dieselbe Benzylbernsteinsäure geben. Um den thatsächlichen Beweis zu liefern, wurde eine Portion jeder Säure in gleicher Weise mit Hülfe von Natriumamalgam reducirt.

Die abgewogene Menge Säure wurde mit Sodalösung fast neutralisirt, und in die wässerige Lösung nach und nach in kleinen Portionen das 20fache der berechneten Menge 4 procentigen Natriumamalgams eingetragen. Die Reduction wurde bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt, und, um die Bildung einer stark alkalischen Lösung zu verhindern, wurde vor jedem neuen Zusatz von Amalgam schwach angesäuert. Die Lösung wurde schliesslich mit Salzsäure übersäuert und mit Aether extrahirt.

Das aus Phenylcitraconsäure und Phenylaticonsäure stammende Product wurde mit kaltem Wasser ausgezogen, um etwa unveränderte Säure zu entfernen, und die zurückgebliebene Säure hierauf aus heissem Wasser krystallisirt. Die aus Phenylmesaconsäure erhaltene Säure wurde in der Wärme mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, das aus der heissen Lösung ausfallende Kalksalz zerlegt, und die Säure dann aus Wasser krystallisirt. Aus allen drei ungesättigten Säuren wurde die gleiche Säure erhalten; sie bildete ein in der Hitze sehr schwer

lösliches Calciumsalz, war in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, krystallisirte aus Wasser in viereckigen, farblosen Blättchen und schmolz glatt bei 161°C. Die entstandene Säure war demnach mit der Benzylbernsteinsäure identisch.

Aus 0,577 gr. Phenylcitraconsäure (Lösung von 0,527 gr. Anhydrid in Wasser) wurden 0,499 gr.; aus 0,470 gr. Phenylmesaconsäure 0,387 gr.; und aus 0,109 gr. Phenylaticonsäure 0,06 gr. vollkommen reiner Benzylbernsteinsäure erhalten. Ausserdem wurden 0,102 gr. Benzylbernsteinsäure aus den vereinigten eingedampften Mutterlaugen gewonnen.

Schluss.

Kurz zusammengefasst sind die Ergebnisse dieser Arbeit über die

Phenyl- substituirte Ita-, Citra-, Mesa- und Aticonsäure

folgende :

Itaconsäure (Smp 180°-192° C) entsteht
- aus Citraconsäure durch Kochen mit Wasser,
- aus Aticonsäure im Sonnenlicht bei Gegenwart von Brom ;
- aus den drei isomeren Säuren beim Kochen mit zehnprozentiger Natronlauge zu etwa 85 %.

Itaconsäureanhydrid (Smp 164-6° C) wird gebildet
- durch Erhitzen der Itaconsäure ;
- durch Erhitzen des Citraconsäureanhydrids.

Citraconsäure (Smp. 105-8° C) bildet sich
- aus ihrem Anhydrid mit Wasser.

Citraconsäureanhydrid (Smp. 60-61° C) entsteht
- aus Itaconsäureanhydrid durch Schmelzen.

Mesaconsäure (Smp. 212° C) entsteht
aus Citraconsäure bei Gegenwart von Brom im Sonnenlicht;
aus den drei isomeren Säuren beim Kochen derselben mit 10 %iger Natronlauge zu etwa 5 %

Aticonsäure (Smp. 149-151° C) bildet sich
durch Kochen der drei mit ihr isomeren Säuren mit zehnprozentiger Natronlauge zu etwa 10 % Ausbeute.

Aticonsäureanhydrid (Smp. 138-140° C) entsteht
beim Erhitzen der Säure.

Die Anhydride der Säuren besitzen in krystallographischer Hinsicht eine höhere Symmetrie wie die zugehörigen Säuren:

Itaconsäure und Citraconsäure sind asymmetrisch; ihre Anhydride krystallisiren monosymmetrisch. Aticonsäure krystallisirt im monosymmetrischen, und ihr Anhydrid wahrscheinlich im rhombischen System.

Benzylbernsteinsäure (Smp. 161° C), und zwar eine und dieselbe Säure, bildet sich durch Reduction der (Itaconsäure, Röders), Citraconsäure, Mesaconsäure und Aticonsäure mit Natriumamalgam.

Elsäss. Druck. vorm. G. Fischbach, Strassburg. — 3505

Lebenslauf.

Am. 1. Januar 1867 wurde ich, Arthur Brooke, Sohn des Fabrikdirektors James Brooke, zu Stocksmoor in Yorkshire (England) geboren. Bis zum vierzehnten Jahre besuchte ich verschiedene private und öffentliche Lehranstalten. Im Jahre 1881 wurde ich Apothekerlehrling und war später als Gehülfe thätig; während meiner Lehrzeit genoss ich weiteren Privatunterricht im Lateinischen, Englischen und in Mathematik. Von 1887 bis 1889 besuchte ich die Huddersfield Technical School, wo ich mich hauptsächlich mit Naturwissenschaften beschäftigte.

Am Anfang des Wintersemesters 1889 liess ich mich an der Universität Strassburg immatrikuliren, welcher ich bis Ende des Wintersemesters 1894 als Studirender angehörte.

Meine Lehrer in Strassburg waren die Herren Professoren: Fittig, Bücking, Kohlrausch, Rose, Zacharias und Benecke; und die Herren Privatdocenten: Wolff, Linck und Jost. Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinen geehrten Lehrern meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.